振電相互作用と幾何学的位相(原子核とマイクロクラスターの類似性と異質性,研究会報告)

小泉, 裕康

振電相互作用と幾何学的位相

姫路工業大学理学部　小泉裕康

1　序。

系の自由度が速い運動と遅い運動に分けられる場合に断熱近似がよく使われる。電子ー原子核系の問題では電子は原子核にくらべてずっと速い運動をするとして、はじめに原子核の座標をパラメーターにして電子の問題をとき、ついで原子核の問題を解くという方法が一般にとられている。原子核理論では、原子核の集団運動としての回転・振動・変形が核子の１粒子ポテンシャル中での運動より遅いとした断熱近似がよく使われる。

ところで、近年断熱近似に伴って幾何学的位相が生じることが、M.V.Berry [1] によって論じられた。この位相は古くから一部の量子化学者や固体物理学者にしられてはいたが多くの研究者には見逃されてきたものである。断熱近似は分子、クラスターや原子核の問題で非常によく使われるので、幾何学的位相がこれらの系に与える影響を調べることは、非常に重要である。

幾何学的位相を正しく取り込むためには遅い運動のハミルトニアンのなかにゲージポテンシャルを入れることが必要となる。電子の質量を m 、原子核の質量を M とすると全系のハミルトニアン H は、電子の座標、運動量を r, p, 原子核の座標、運動量、 R, P を用いて

$$H=\frac{1}{2M}P^2+\frac{1}{2m}p^2+V(R,r)$$

とあらわせるが、全系のハミルトニアンの波動関数を電子波動関数 と原子核の波動関数の積

$$\varphi(r;R)\,f(R)$$

で近似すると、原子核の運動に対するハミルトニアンは

$$<\varphi|H|\varphi>=\frac{1}{2M}(P+A)^2+U(R)+\Phi(R)$$

となる。ここで、U は φ に対応するポテンシャル曲面、A, Φ はそれぞれベクトルゲージポテンシャル、スカラーゲージポテンシャルとよばれるもので

$$\mathbf{A} \equiv <\varphi|\mathbf{P}|\varphi>$$

$$\Phi = \frac{1}{2M}\left\langle \mathbf{P}\varphi\right| \cdot (1 - |\varphi><\varphi|)\left|\mathbf{P}\varphi\right\rangle$$

と表せる。A, Φ がゲージポテンシャルと言われる理由は、波動関数に関するゲージ変換、

$$\varphi(\mathbf{r};\mathbf{R}) \to \exp(i\chi(\mathbf{R}))\, \varphi(\mathbf{r};\mathbf{R})$$

によりそれらはそれぞれ

$$\mathbf{A} \to \mathbf{A} + \hbar\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{R}}$$

$$\Phi \to \Phi$$

のように変換されるが、これはは電磁場のゲージ変換と数学的には同じものであるからである。一般にはさらに複雑なゲージ場とゲージ変換も考えられる[2]。

ここではこのゲージポテンシャルの影響を２つの電子状態が振電相互作用で結びついたヤン・テラー系について簡単に議論する。詳細は文献３、４を参照されたい。

2　2電子状態モデル。

ここでは電子状態として{ φ, φ*} の２つを基底にとった２行２列の行列ハミルトニアン

$$H = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial {Q_1}^2} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial {Q_2}^2} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix}$$

を考える。ここで、Q_1, Q_2 は電子状態と相互作用をする振動のノーマルモードである。振動のノーマルモードは３個以上あってもよいが、簡単のため２個の場合を考える。断熱電子基底関数は、ポテンシャル行列 (V_{ij}) を対角化する電子波動関数で、対角要素がポテンシャル曲面となる。２つあるポテンシャル曲面のうち下側のものは

$$E_- = \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}$$

となり、それに対する電子基底は

$$\psi_-=-\sin\tfrac{\alpha}{2}\,\phi+\cos\tfrac{\alpha}{2}\,e^{i\beta}\phi^*$$

となる。ここで、α, β はポテンシャル行列要素と

$$\cos\alpha=\frac{V_{11}-V_{22}}{\sqrt{(V_{11}-V_{22})^2+4|V_{12}|^2}}$$

$$V_{12}=|V_{12}|e^{i\beta}$$

の関係がある。

電子基底関数がわかっているので、ベクトルゲージポテンシャル、スカラーゲージポテンシャルが計算でき、それらはそれぞれ

$$A_j=<\psi_-|\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial Q_j}|\psi_->=\frac{1}{2}\frac{\partial\beta}{\partial Q_j}(1+\cos\alpha),\quad j=1,2$$

$$\begin{aligned}\Phi&=\frac{1}{2}\sum_j\left\langle\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial Q_j}\psi_-\middle|\left(1-|\psi_-><\psi_-|\right)\middle|\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial Q_j}\psi_-\right\rangle\\&=\frac{1}{8}\sum_j\left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_j}\right)^2+\left(\frac{\partial\beta}{\partial Q_j}\right)^2\sin^2\alpha\right]\end{aligned}$$

となる。スカラーゲージポテンシャルは、ハミルトニアンと同じ対称性をもつ。ベクトルゲージポテンシャルはノーマル座標の周回軌道に沿った変化に対して、電子波動関数に幾何学的位相因子

$$\exp\left(-i\oint A_j dQ_j\right)$$

を与え、これが系のエネルギー固有状態の対称性に大きく影響する。詳しく見ると、ベクトルゲージポテンシャルは２つの部分に分けられる事がわかる。１つはトポロジカル項

$$A_i^{top}=\frac{1}{2}\frac{\partial\beta}{\partial Q_i}$$

で、もう一つはマグネティック項

$$A_i^{mag}=\frac{1}{2}\frac{\partial\beta}{\partial Q_i}\cos\alpha$$

である。ノーマル座標が周回軌道をまわると、トポロジカル項はトポロジカルな位相

$$\oint \sum_i A_i^{top} dQ_i = \frac{1}{2}\oint d\beta = \frac{1}{2}(\beta_2 - \beta_1) = n\pi$$

をあたえる。ここで n は整数であるので幾何学的位相因子としては、+1 または −1 を与えることになる。幾何学的位相因子が+1 または −1 により、系の振電準位（振動と電子の自由度の両方を入れたエネルギー準位）の並び方が違うことを示すことができる。

時間反転対称性のある系では$V_{11}-V_{22}=0$ よりマグネティック項はゼロになる。時間反転対称性のない系ではマグネティック項が存在し、それより生じる位相はトポロジーだけでなく経路により、またπ の整数倍でなくてもよい。

3　E⊗e, E⊗(b_1+b_2)型ヤン・テラーモデル。

ここでは２重に縮退した電子状態 E と２重に縮退した振動モード e が振電相互作用する E⊗e 型のヤン・テラー問題と２重に縮退した電子状態 E と２つの振動モード b_1, b_2 が振電相互作用する E⊗(b_1+b_2) 型のヤン・テラー問題をとりあげ、振電基底状態における局在状態を考察する。

２行２列の行列ハミルトニアンはE⊗e 型のヤン・テラー問題に対しては、

$$H_{E\otimes e} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} - \frac{1}{2\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} - \frac{1}{2\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \begin{pmatrix} \frac{\rho^2}{2} & k\rho e^{-i\theta} + \frac{g\rho^2}{2}e^{i2\theta} \\ k\rho e^{i\theta} + \frac{g\rho^2}{2}e^{-i2\theta} & \frac{\rho^2}{2} \end{pmatrix}$$

E⊗(b_1+b_2)型のヤン・テラー問題に対しては、

$$H_{E\otimes(b_1+b_2)} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} - \frac{1}{2\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} - \frac{1}{2\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\omega_1^2 Q_1^2 + \omega_2^2 Q_2^2) & V_1 Q_1 - iV_2 Q_2 \\ V_1 Q_1 + iV_2 Q_2 & \frac{1}{2}(\omega_1^2 Q_1^2 + \omega_2^2 Q_2^2) \end{pmatrix}$$

とかける。ここで k, g, V_1, V_2 は振電相互作用のパラメーターで、ρ, θ はノーマル座標に極座標を導入したもので、ω_1, ω_2 は b_1, b_2 の振動数である。E⊗e 型のハミルトニアンでは e の振動数を１にとってある。

図１、２にそれぞれ$E\otimes e$ 型、$E\otimes(b_1+b_2)$ 型のポテンシャル曲面を示してある。下側のポテンシャル曲面は$E\otimes e$ 型の場合には３つの同等な極小点、$E\otimes(b_1+b_2)$ 型の場合には２つの同等な極小点を持つ。これらの系では同等な極小点を１周する軌道は幾何学的位相因子 −１を与えるこが示せる。

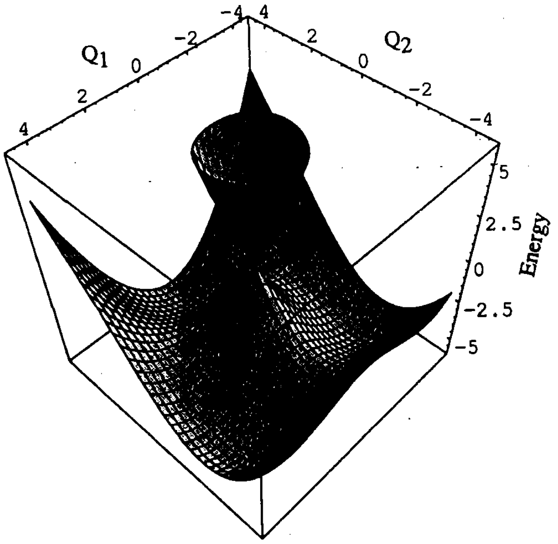

図１　$E\otimes e$ 型ヤン・テラーモデルにおけるポテンシャル曲面。パラメーターは　$k=3.0, g=0.2$ 。

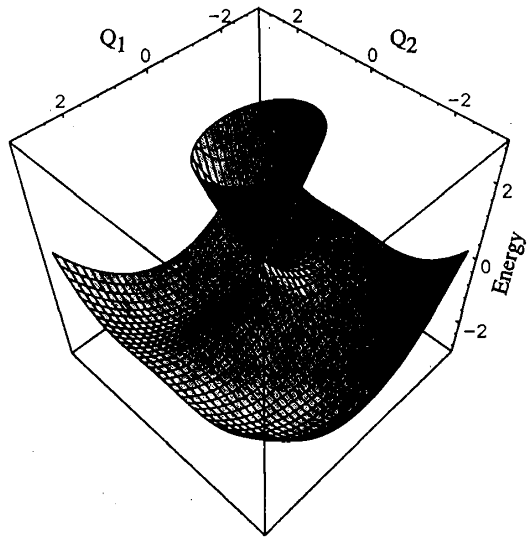

図２　$E\otimes(b_1+b_2)$ 型ヤン・テラーモデルにおけるポテンシャル曲面。パラメーターは$\omega_1{}^2=0.7$, $\omega_2{}^2=0.3$, $V_1=2.5$, $V_2=1.5$。

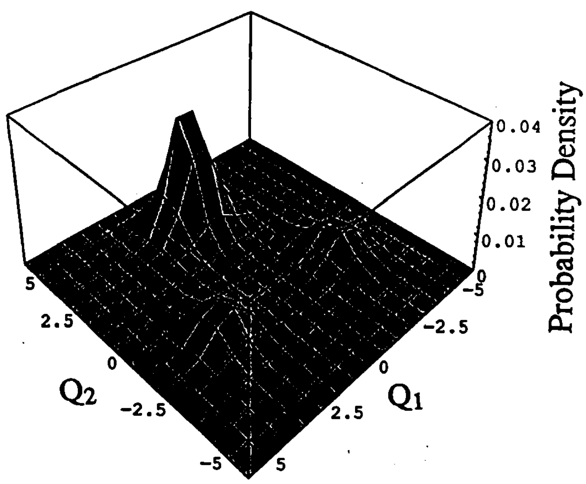

図３　$E\otimes e$ 型ヤン・テラーモデルにおける振電基底状態の原子の確率密度分布。

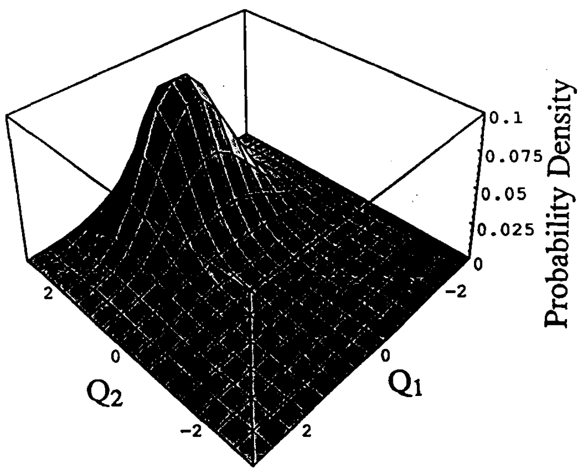

図４　$E\otimes(b_1+b_2)$ 型ヤン・テラーモデルにおける振電基底状態の原子の確率密度分布。

E⊗e 型の振電準位 の対称性はＥ または、A_1 であるが、基底状態は 幾何学的位相因子 －１の影響でE 対称性をもつ。したがって２つの振電波動関数が基底状態に属し、その２つの線形結合をうまくとってやると、１つの極小点に局在した状態をつくることができる（図３）。この状態はエネルギーの固有関数なので、トンネル効果により他の極小点に移動することはない。E⊗(b_1+b_2) 型の振電準位はＥ対称性であり、すべての振電準位が２重に縮退している。したがってすべての振電準位に対して、１つの極小点に局在したエネルギー固有状態をつくることができる（図４）。これはアンモニアの反転運動に対する２重井戸ポテンシャルでの振る舞いと大きくことなる。アンモニアの反転運動の場合一方の極小点に局在した状態はエネルギー固有状態ではなく、そのような状態はやがてはトンネル効果によりもう一方に移る。しかしE⊗(b_1+b_2) 型のヤン・テラー問題でみられる２重井戸ポテンシャルでは一方の極小点に局在した状態はエネルギー固有状態ではあり、そのような状態は安定である。

4　終わりに。

振電相互作用の問題は古い問題であるが、まだまだわからないことも多い。幾何学的位相、ゲージポテンシャルなど、トポロジーや微分幾何などの数学的手段を使った解析がこの複雑な問題を扱うのに強力な武器になるように思う。

参考文献

[1] M.V.Berry, Proc. R. Soc. London Ser. A 392 (1984) 45.

[2] *Geometric phase in Physics*, edited by A.Shapere and F.Wilczek (World Scientific, Singapore 1989).

[3] H.Koizumi and S.Sugano, J. Chem. Phys. 101 (1984) 4903.

[4] H.Koizumi and S.Sugano, J. Chem. Phys. 102 (1984) 4472.